

## Method for internal coating of hollow bodies with organic top coats by plasma polymerisation and device for carrying out the method

No. Publication (Sec.) : DE4316349  
Date de publication : 1994-11-17  
Inventeur : LEIBER JOERN (DE)  
Déposant :: VER ZUR FOERDERUNG DES INST FU (DE)  
Numéro original : DE4316349  
No. d'enregistrement : DE19934316349 19930515  
No. de priorité : DE19934316349 19930515  
Classification IPC : B05D7/22 ; B05D7/02 ; B05D3/14 ; H05H1/46 ; C08J7/04 ; C08F2/52 ; C08F2/34 ; C08J7/18  
Classification EC : B05D7/22C, B05D7/24E, C08F2/52, C23C16/04D, H05H1/46, H01J37/32H3B  
Brevets correspondants :

### Abrégé

In a method for internal coating of hollowing bodies with organic top coats by plasma polymerisation, the hollow body to be coated is introduced into a vacuum chamber and the hollow body to be coated and/or the vacuum chamber is evacuated. The method provides the following steps: 1. Evacuation of the hollow body to a pressure which is lower than the process pressure and subsequent sealing of the hollow body, 2. injection of argon into the hollow body up to a pressure of approximately 10 to 200 Pa, preferably 60 to 80 Pa in the hollow body, 3. ignition of the plasma in the hollow body by excitation with electromagnetic energy, 4. injection of a completely polymerisable monomer into the hollow body with a constant volume flow rate of the monomer which is matched to the surface of the hollow body and the power of the electromagnetic energy, 5. sustaining the plasma and the monomer gas influx for the duration of the coating period, 6. interrupting the monomer gas feed and subsequent turning off of the electromagnetic energy after a desired layer thickness of the top coat is achieved, and 7. pumping off the argon which has exclusively remained without any residual gas component of the monomer gas. ■

Données fournies par la base d'esp@cenet - l2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift

10 DE 43 16 349 A 1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:

B 05 D 7/22

B 05 D 7/02

B 05 D 3/14

H 05 H 1/46

C 08 J 7/04

C 08 F 2/52

C 08 F 2/34

// C 08 J 7/18

21 Aktenzeichen: P 43 16 349.1

22 Anmeldetag: 15. 5. 93

43 Offenlegungstag: 17. 11. 94

DE 43 16 349 A 1

71 Anmelder:

Vereinigung zur Förderung des Instituts für  
Kunststoffverarbeitung in Industrie und Handwerk  
an der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule  
Aachen eV, 52062 Aachen, DE

74 Vertreter:

von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;  
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Fues, J.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer,  
G., Dipl.-Ing.; Hilleringmann, J., Dipl.-Ing.; Jönsson,  
H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Meyers, H., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Weber, T., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 50667 Köln

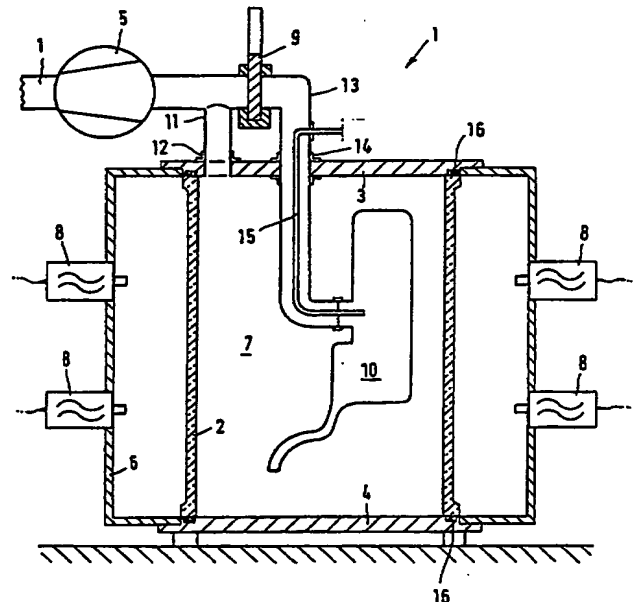
72 Erfinder:

Leiber, Jörn, 52062 Aachen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

64 Verfahren zur Innenbeschichtung von Hohlkörpern mit organischen Deckschichten durch  
Plasmapolymerisation, sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

57 Bei einem Verfahren zur Innenbeschichtung von Hohlkörpern mit organischen Deckschichten durch Plasmapolymerisation, wird der zu beschichtende Hohlkörper in eine Vakuumkammer eingebracht und der zu beschichtende Hohlkörper und/oder die Vakuumkammer evakuiert. Das Verfahren sieht folgende Schritte vor: 1. das Evakuieren des Hohlkörpers auf einen Druck, der niedriger ist als der Prozeßdruck und anschließendes Verschließen des Hohlkörpers, 2. das Injizieren von Argon in den Hohlkörper bis zu einem Druck von ca. 10 bis 200 Pa, vorzugsweise 60 bis 80 Pa in dem Hohlkörper, 3. das Zünden des Plasmas in dem Hohlkörper durch Anregung mit elektromagnetischer Energie, 4. das Injizieren eines vollständig polymerisierbaren Monomers in den Hohlkörper mit einem der Oberfläche des Hohlkörpers und der Leistung der elektromagnetischen Energie angepaßten, konstanten Volumenstrom des Monomers, 5. das Aufrechterhalten des Plasmas und des Monomergaszuflusses für die Dauer der Beschichtungszeit, 6. das Unterbrechen der Zufuhr des Monomergases und anschließendes Abschalten der elektromagnetischen Energie nach Erreichen einer gewünschten Schichtdicke der Deckschicht, und 7. das Abpumpen des alleinig ohne Restgasanteil des Monomergases verbliebenen Argons.



DE 43 16 349 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 94 408 046/453

7/37

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Innenbeschichtung von Hohlkörpern mit organischen Deckschichten durch Plasmapolymersation nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bzw. 2, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung der Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 7.

Derartige Verfahren können beispielsweise bei blasgeformten Kunststoffhohlkörpern verwendet werden, um die teilweise unzureichenden Sperreigenschaften der Kunststoffe gegen Gas, Dämpfe oder organische Flüssigkeiten zu verbessern.

Bei einem bekannten Verfahren nach DE 36 32 748 C2 wird der zu beschichtende Hohlkörper in eine Vakuumkammer eingebracht, die gleichzeitig als Mikrowellenresonator ausgebildet ist. Die Beschichtung erfolgt durch Plasmapolymersation.

Hierbei werden Monomere in ein Plasma eingeleitet. Aufgrund von Anregungen durch das Plasma bilden sich Monomerradikale, die anschließend auf Oberflächen auspolymerisieren können und sich dort als mikroporenfreie, hochvernetzte Schichten abscheiden. Nach dem Einbringen des Hohlkörpers wird die gesamte Vakuumkammer zusammen mit dem zu beschichtenden Hohlkörper auf den notwendigen Arbeitsdruck evakuiert. Von außen werden an mehreren Stellen Mikrowellen in die Vakuumkammer eingespeist, wobei durch zusätzliche Maßnahmen dafür gesorgt werden kann, daß ein homogenes elektrisches Feld in der Vakuumkammer herrscht.

Anschließend werden über eine Düse entweder das zur Beschichtung vorgesehene Monomer oder ein Gemisch aus einem Monomer und einem Plasmaträgergas (z. B. Argon, Helium, Sauerstoff, Stickstoff) in das Innere des Hohlkörpers injiziert, so daß — angeregt durch das Mikrowellenfeld — ein Plasma gezündet und die Plasmapolymersation durchgeführt wird. Der eigentlichen Beschichtung kann eine Behandlung des Hohlkörpers in einem Trägergasplasma zur Reinigung und Aktivierung der Oberfläche vorgeschaltet sein. Des gleichen kann eine Nachbehandlung der zu beschichtenden Flächen in einem Trägergasplasma oder ein Spülen mit einem Gas vorgesehen werden, um eine weitere Verbesserung der Diffusionsschutzwirkung zu erreichen.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftlicheres Verfahren zur Beschichtung von Hohlkörpern mit organischen Deckschichten durch Plasmapolymersation anzugeben, das die Beschichtung komplizierter Formen und die Verbesserung der Diffusionsschutzwirkung ermöglicht.

Zur Lösung dieser Aufgabe dienen die Merkmale der Ansprüche 1, 2 bzw. 7.

Die Erfindung sieht in vorteilhafter Weise vor, daß nach dem Evakuieren der Innenraum des Hohlkörpers von den Vakuumpumpen getrennt wird, daß dann das Trägergas in den Hohlkörper bis zum Erreichen des Prozeßdrucks injiziert wird, und daß nach dem Zünden des Plasmas ein vollständig polymerisierbares Monomer in den Hohlkörper mit einem der Oberfläche des Hohlkörpers angepaßten, konstanten Volumenstrom injiziert wird. Die Verwendung des Trägergases in Kombination mit einem vollständig polymerisierbaren Monomer in der angegebenen Weise ermöglicht die Einsparung hoher und damit kostspieliger Förderleistung bei der Vakuumpumpe, da kein Restgas verbleibt und infolgedessen keine Pumpe mit hoher Leistungsfähig-

keit für den Restgastransport benötigt wird. Das in dem Hohlkörper befindliche Monomer wird durch das Plasma verbraucht, so daß kein Restgas entsteht, das nachströmendes unverbrauchtes Gas auf dem Weg zu entlegenen Hohlkörperstrukturen behindern könnte. Die Beschichtungsqualität wird dadurch verbessert.

Das Injizieren des vollständig polymerisierbaren Monomers in den Hohlkörper mit einem der Oberfläche des Hohlkörpers angepaßten, konstanten Volumenstrom ermöglicht die Einhaltung eines konstanten Druckes während der Beschichtung, wodurch eine verbesserte Schichtqualität erreicht wird. Das Beschichten ist auch aufgrund des 100-%igen Umsatzes des Monomergases kostengünstig und umweltfreundlich gestaltet.

Bei einer weiteren Lösung der Aufgabe ist erfindungsgemäß vorgesehen, ein Gemisch aus einem vollständig polymerisierbaren Monomer mit einem konstanten Volumenstrom und aus einem vollständig in die zu erzeugende organische Deckschicht einbaubaren Zusatzgas mit einem steuerbaren, variablen Volumenanteil zu injizieren, wobei der Druck in dem Hohlkörper über den steuerbaren Volumenanteil des Zusatzgases bei gleichzeitiger konstanter Zufuhr des vollständig polymerisierbaren Monomers geregelt wird.

Auch bei diesem Verfahren verbleiben keine Restgase, so daß ebenfalls eine kostengünstige, weniger leistungsfähige Gaspumpe eingesetzt werden kann. Im Gegensatz zum erstgenannten Verfahren wird ein Gasgemisch injiziert, wobei in vorteilhafter Weise der Prozeßdruck in dem Hohlkörper mit Hilfe des steuerbaren Volumenanteils des Zusatzgases geregelt wird. Auch mit diesem Verfahren ist eine erhöhte Gasverteilungshomogenität erreichbar, die das Beschichten komplizierter Strukturen verbessert. Dies ist beispielsweise von Bedeutung bei Kraftstofftanks für Kraftfahrzeuge, die aufgrund der optimalen Raumnutzung komplizierte dreidimensionale Formen aufweisen.

Als Zusatzgase können alle Gase verwendet werden, die vollständig in die Schicht einbaubar sind.

Die organische Deckschicht, die mit beiden beschriebenen Verfahren erzielt wird, weist eine hohe Dichte, einen hohen Vernetzungsgrad, und eine gute Haftung auf, wobei die Schicht keine Mikroporen aufweist und chemisch und thermisch stabil ist. Die erzielbare Schichtdicke liegt zwischen 0,05 µm und 10 µm, wobei vorzugsweise eine Schichtdicke von ca. 1 µm für die gewünschte Sperrwirkung der Deckschicht ausreicht. Ein wesentlicher Vorteil beider Verfahren besteht darin, daß infolge des vollständigen Verbrauchs der Monomergase (und des Zusatzgases beim letztgenannten Verfahren) eine selbständige Ansäugung der frischen Gase erfolgt, wodurch der Einsatz einer Vakuumpumpe für die Dauer der Beschichtung entfällt und auch entlegene Bereiche eines kompliziert geformten Hohlkörpers homogen beschichtet werden können.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung der Verfahren weist eine Vakuumkammer aus einem inneren hohlzylindrischen Gefäß aus Glas auf, das in den Stirnflächen mit Metalldeckeln vakuumverschießbar ist. Das Glasgefäß ist von einem weiteren äußeren hohlzylindrischen Gefäß aus dünnwandigem Metall umgeben, das eine Einrichtung zum Erzeugen elektromagnetischer Wellen, z. B. Mikrowellengeneratoren, aufweist, die auf den in der Vakuumkammer angeordneten zu beschichtenden Hohlkörper gerichtet ist. Der Vorteil dieser Vorrichtung besteht darin, daß der Zwischenraum zwischen dem äußeren Metallgefäß und dem inneren Glasgefäß nicht evakuiert werden muß,

wodurch die Metallkammer dünnwandig und gewichtssparend gestaltet werden kann, und daß die Vakuumkammer aufgrund des hohlzylindrischen Gefäßes aus Glas keine vakuumdichten, aufwendigen Fenster für das Einkoppeln der elektromagnetischen Energie benötigt. Das Glasgefäß ermöglicht desweiteren eine großflächige Einkopplung elektromagnetischer Energie insbesondere bei Einsatz von Mikrowellengeneratoren. Am Glasgefäß entsteht keine hohe Leistungsdichte, so daß keine übermäßige Erwärmung des Glases erfolgt.

Im folgenden werden unter Bezugnahme auf die einzige Zeichnung Ausführungsbeispiele der Erfindung näher erläutert.

Es zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der Vorrichtung zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren.

Vorzugsweise werden zur Einkopplung der elektromagnetischen Energie Mikrowellengeneratoren verwendet. Bei einem ersten Verfahren ist zunächst vorgesehen, die Vakuumkammer zu evakuieren, und zwar auf einen Druck von beispielsweise ca. 1 Pa. Anschließend wird der Hohlkörper zur Vakuumpumpe hin verschlossen. Daraufhin wird Argon zur Bildung eines Basisdrucks eingefüllt bis ein Prozeßdruck im Bereich zwischen 10 Pa bis 200 Pa, vorzugsweise ca. 70 Pa erreicht ist. Das Plasma ist bereits in diesem Stadium zündbar. Es erfolgt ein Zünden des Plasmas durch Einkopplung elektromagnetischer Energie. Unmittelbar nach dem Zünden wird Acetylen eingelassen und die Durchflußmenge des Acetylen in Abhängigkeit von der Oberfläche des Hohlkörpers und der elektromagnetischen Leistung auf einen konstanten Volumenstrom geregelt. Das Argon hat hierbei eine katalytische Wirkung. Das Plasma wird in Abhängigkeit von der gewünschten Dicke der Beschichtung über einen Zeitraum von 5 s bis 300 s, typisch ca. 45 s aufrechterhalten. Nach Abschluß des Prozesses verbleibt Argon ohne Restgasanteil des Monomergases, das mit einer im Vergleich zu bekannten Beschichtungsverfahren kleinen Gaspumpe mit erheblich verringerter Leistung abgepumpt werden kann. Da nur Argon verbleibt, bestehen keine Entsorgungsprobleme für die Abgase. Wichtig ist, daß während des Prozeßablaufs ein konstanter Druck aufrechterhalten bleibt. Dies wird gewährleistet durch das sich im wesentlichen selbsteinstellende Gleichgewicht zwischen Monomergaszufuß und Gasverbrauch im Plasma bei der Schichterzeugung.

Bei einem alternativen Verfahren wird kein Argon, sondern Ammoniak (oder auch Stickstoff) mit einem geringen Volumenanteil von typisch ca. 3% verwendet. Ammoniak wird dabei als Gemisch mit einem vollständig polymerisierbaren Monomer injiziert. Wesentlich ist, daß das Zusatzgas, vorzugsweise Ammoniak, vollständig in die zu erzeugende Deckschicht einbaubar ist. Im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen Verfahren besteht der Vorteil dieses Verfahrens darin, daß die Gefahr der Anreicherung von Argon in entlegenen Ecken komplizierter Behälterstrukturen ausgeschaltet wird.

Das alternative Verfahren ermöglicht in vorteilhafter Weise eine Druckregelung über die Steuerung der Durchflußmenge des Zusatzgases bei konstanter Zufuhr des vollständig polymerisierbaren Monomers, vorzugsweise Acetylen.

Der Prozeßdruck wird auf einen Wert von ca. 10 Pa bis 200 Pa, vorzugsweise 90 Pa bis 120 Pa mit Hilfe des Volumenstroms des Zusatzgases geregelt.

Ein besonderer Vorteil des alternativen Verfahrens besteht darin, daß eine noch bessere Gasverteilungsho-

mogenität erreicht wird. Wie bei dem anfangs beschriebenen Verfahren weist das alternative Verfahren auch die weiteren Vorteile auf, nämlich geringere Pumpenkapazität und keine Restgasbildung.

Des weiteren ist bei beiden Verfahren wegen des selbsttätigen Ansaugens der Gase aufgrund des Verbrauches im Plasma keine Injektionssonde für den Hohlkörper erforderlich.

Die Vorrichtung 1 zur Durchführung der genannten Verfahren besteht aus einem inneren hohlzylindrischen Gefäß 2 aus Glas, das als Vakuumkammer 7 dient und an den oberen und unteren Stirnflächen mit Metalldeckeln 3, 4 und Dichtungen 16 vakuumdicht verschließbar ist.

Der obere Metalldeckel 3 weist geeignete Durchlässe 12, 14 für Rohrleitungen 11, 13 zur Einleitung der Gase bzw. zum Absaugen der Vakuumkammer mit einer Vakuumpumpe 5 auf.

Das Gefäß 2 wird von einem zweiten äußeren hohlzylindrischen Gefäß 6 aus Metall umgeben, das für die an dem Gefäß 6 befestigten Mikrowellengeneratoren 8 als Mikrowellenresonator dient. Die Mikrowellengeneratoren sind an der Wand des Gefäßes 6 verteilt angeordnet und können die Mikrowellen durch das Gefäß 2 hindurch in den in der Vakuumkammer 7 befindlichen, zu beschichtenden Hohlkörper 10 zum Zünden und Aufrechterhalten des Plasmas einkoppeln. Zwischen dem äußeren Gefäß 6 und dem inneren Gefäß 2 herrscht Normaldruck, so daß die Wandungen des metallischen Gefäßes 6 dünnwandig und damit leichtgewichtig gestaltet sein können. Ein Ventil 9 erlaubt, die Rohrleitung 13 zwischen Hohlkörper 10 und Vakuumpumpe 5 während der Beschichtung abzusperren.

Die Rohrleitung 11 mündet in die Rohrleitung 13 in dem Abschnitt zwischen Ventil 9 und Vakuumpumpe 5.

Eine Sonde 15 kann im wesentlichen coaxial durch die Rohrleitung 13 in den Innenraum des Hohlkörpers 10 geführt sein, um die einzubringenden Gase erst im Innenraum des Hohlkörpers 10 austreten zu lassen. Die Sonde 15 ist außerhalb der Vakuumkammer 7 zwischen dem oberen Metalldeckel 3 und dem Ventil 9 in die Rohrleitung 13 hineingeführt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Innenbeschichtung von Hohlkörpern mit organischen Deckschichten durch Plasmapolymersisation, bei dem

- der zu beschichtende Hohlkörper in eine Vakuumkammer eingebracht wird,
- der zu beschichtende Hohlkörper und/oder die Vakuumkammer evakuiert werden,
- sowohl ein plasmapolymersierbares Monomer als auch ein Trägergas in den Hohlkörper eingeleitet werden,
- elektromagnetische Energie zum Zünden des Plasmas in den Hohlkörper in der Vakuumkammer eingekoppelt werden, und
- unter Einwirkung des Plasmas eine organische Deckschicht in dem Hohlkörper hergestellt wird, gekennzeichnet durch,
- das Evakuieren des Hohlkörpers auf einen Druck, der niedriger ist als der Prozeßdruck und anschließendes Verschließen des Hohlkörpers gegenüber der Vakuumpumpe,
- das separate Injizieren des Trägergases in den Hohlkörper bis zu einem Druck von ca. 10 bis 200 Pa, vorzugsweise 60 bis 80 Pa in dem

Hohlkörper,

- das Zünden des Plasmas in dem Hohlkörper durch Anregung mit elektromagnetischer Energie,
- das anschließende Injizieren eines vollständig polymerisierbaren Monomers in den Hohlkörper mit einem der Oberfläche des Hohlkörpers und der Leistung der elektromagnetischen Energie angepaßten, konstanten Volumenstrom des Monomers,
- das Aufrechterhalten des Plasmas und des Monomergaszuflusses für die Dauer der Beschichtungszeit,
- das Unterbrechen der Zufuhr des Monomergases und anschließendes Abschalten der elektromagnetischen Energie nach Erreichen einer gewünschten Schichtdicke der Deckschicht, und
- das Abpumpen des alleinig ohne Restgasanteil des Monomergases verbliebenen Trägergases.

2. Verfahren zur Innenbeschichtung von Hohlkörpern mit organischen Deckschichten durch Plasmapolymerisation, bei dem

- der zu beschichtende Hohlkörper in eine Vakuumkammer eingebracht wird,
- der zu beschichtende Hohlkörper und/oder die Vakuumkammer evakuiert werden,
- ein Gemisch aus einem plasmapolymerisierbaren Monomer und einem weiteren Gas in den Hohlkörper eingeleitet werden,
- elektromagnetische Energie zum Zünden des Plasmas in den Hohlkörper in der Mikrowellenkammer gerichtet werden, und
- unter Einwirkung des Plasmas eine organische Deckschicht in dem Hohlkörper hergestellt wird, gekennzeichnet durch,
- das Evakuieren des Hohlkörpers auf einen Druck, der niedriger ist als der Prozeßdruck und anschließendes Verschließen des Hohlkörpers,
- das Injizieren eines Gemisches aus einem vollständig polymerisierbaren Monomer mit einem konstanten, der Oberfläche des Hohlkörpers und der Leistung der elektromagnetischen Energie angepaßten Volumenstrom und aus einem vollständig in die zu erzeugende Deckschicht einbaubaren Zusatzgas mit einem steuerbaren, variablen Volumenanteil,
- das Zünden des Plasmas in dem Hohlkörper durch Anregung mit elektromagnetischer Energie, und
- das Regeln des Prozeßdrucks in dem Hohlkörper über den steuerbaren Volumenanteil des Zusatzgases bei gleichzeitiger konstanter Zufuhr des vollständig polymerisierbaren Monomers oder über einen steuerbaren Volumenanteil des Monomergases bei konstanter Zufuhr des Zusatzgases.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Volumenanteil des Zusatzgases an dem injizierten Gemisch ca. 2 bis 3% beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der Hohlkammer mit Hilfe des Volumenstroms des Zusatzgases auf ca. 10 bis 200 Pa, vorzugsweise 90 bis 120 Pa geregelt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4,

dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzgas Ammoniak verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als vollständig polymerisierbares Monomer Acetylen verwendet wird.

7. Vorrichtung zur Innenbeschichtung von Hohlkörpern mit organischen Deckschichten durch Plasmapolymerisation in einer Vakuumkammer, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Vakuumkammer aus einem inneren hohlzylindrischen Gefäß aus Glas besteht, das an den Stirnflächen mit Metalldeckeln vakuumdicht verschließbar ist, und daß ein äußeres Gefäß aus dünnwandigem Metall die elektromagnetische Energie einschließt und die Vakuumkammer umgibt, wobei an dem äußeren Gefäß eine Einrichtung zum Erzeugen elektromagnetischer Wellen angeordnet ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

